2.3.6-Trimethyl-*l*-idose-anhydrid aus 2.3.6-Trimethylglucose

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt
von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

Von
Fritz Neumann
aus Berlin-Steglitz

Tag der Promotion: 11. Dezember 1935
Tag der mündl. Prüfung: 7. November 1935

445

Referenten:

Prof. Dr. K. Hess
Prof. Dr. E. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung 5

II. 2.3.6-Trimethyl-*l*-idose-anhydrid 6

III. Über ein Verfahren zur Entmethylierung von Methyl-zuckern 10

IV. Beschreibung der Versuche 11

2.3.6-Trimethyl-glucose aus Methyl-cellulose 11

2.3.6-Trimethyl-methylglucosid 12

2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-glucosido-1-pyridinium-tosylat 12

2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid 13

2.3.6-Trimethylglucose aus 2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid 14

2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-1-chlorglucose 14

2.3.6-Trimethyl-4-tosylglucose 14

2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-1-acetylglucose 15

2.3.6-Trimethyl-*l*-idose-anhydrid 15

2.3.6-Trimethyl-*l*-idose 16

l-Idose 17

Glucose aus 2.3.6-Trimethyl-glucose 17

Aceto-bromglucose aus 2.3.6-Trimethyl-glucose 18

2.3.6-Triacetyl-4-tosyl-1-bromglucose aus 2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-methyl-glucosid 18

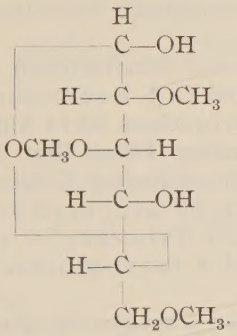
Einwirkung von Bromwasserstoff-Essigsäure-anhydrid auf 2.3.6-Trimethyl-*l*-idose 18

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0175

I. Einleitung.

Durch die Untersuchungen von Denham und Woodhouse[1]) ist erwiesen worden, daß Cellulose durch Dimethylsulfat und Alkali zu Trimethyl-cellulose verätherт werden kann. Dieser Äther ist für die Erforschung der Konstitution der Cellulose von größter Bedeutung geworden, weil durch ihn die Lage der freien Hydroxylgruppen im Glucoserest der Cellulose ermittelt werden konnte. Durch Hydrolyse entsteht aus Trimethyl-cellulose 2.3.6-Trimethyl-glucose, woraus zu folgern ist, daß die in diesem Zucker methylierten Hydroxyle den freien Hydroxylgruppen der Cellulose entsprechen. Voraussetzung für diese Folgerung ist die Annahme, daß weder bei der Methylierung noch bei der Hydrolyse der Methyl-cellulose Änderungen in den Bindungen der Zuckergruppe stattfinden. Diese Annahme kann heute als weitgehend gesichert gelten, so daß aus der Konstitution der 2.3.6-Trimethyl-glucose gefolgert werden kann, daß die Kohlenstoffatome 1, 4 und 5 am Zusammenschluß der Glucosegruppen zum Molekül der Cellulose beteiligt sind.



2.3.6-Trimethyl-glucose.

Die Trimethyl-cellulose hat die Zusammensetzung $[C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_x$, d. h. sie stellt ein Polymeres des 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrides $[C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_1$ dar. In welcher Weise die Trimethyl-glucosegruppen zur Trimethyl-cellulose zusammengeschlossen sind, ist bis heute noch nicht sicher bekannt. Unter den Aufgaben, die zur endgültigen Erschließung der Cellulose-Konstitution bestehen, ist die Synthese des 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrides von besonderer Bedeutung, weil diese Substanz aus den oben angeführten Gründen als der Baustein der hochpolymeren Trimethyl-cellulose anzusehen ist und die Möglichkeit besteht, dieses Anhydrid zu Trimethyl-cellulose bzw. trimethyl-cellulose-ähnlichen Stoffen zu polymerisieren.

---

[1]) W. S. Denham u. H. Woodhouse, Journ. chem. Soc. London **105**, 2357 (1914).

II. 2.3.6-Trimethyl-*l*-idose-anhydrid.

2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrid ist bisher in nachweislich einheitlichem Zustand noch nicht erhalten worden[2]). Nach Hess und Micheel[3]) entsteht es sehr wahrscheinlich aus [2.3.6-Trimethyl-glucosido-⟨1.5⟩]-trimethyl-ammoniumchlorid durch Einwirkung von Alkali. Das Reaktionsprodukt enthält aber größere Mengen von 2.3.6-Trimethyl-glucoseen-(1.2), das bisher nicht abgetrennt werden konnte. Versuche, das Anhydrid durch Ringschluß aus 1-Chlor-2.3.6-trimethyl-glucose darzustellen, führten bei Verwendung von Natrium-Pulver als Kondensationsmittel ausschließlich zu 3.6-Dimethyl-glucoseen-(1.2) bzw. Dimethyl-dihydro-glucal[4]) und bei Verwendung von Silber-Pulver ausschließlich zu einem Nonamethyl-trihexosan[5]). Da eine eingehendere Prüfung der Eigenschaften des reinen Trimethyl-glucose-anhydrides $[C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_1$ im Vergleich mit Trimethyl-cellulose $[C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_x$ als einem Polymeren dieses Anhydrides erwünscht ist, wurden weitere Versuche zu dessen Synthese ausgeführt. Diese Versuche führten zwar auch noch nicht zum Ziel, sie sind aber für die Beurteilung seiner Bildungs-Möglichkeiten von besonderem Interesse.

Während bei den bisherigen Bemühungen zur Darstellung des Anhydrides in erster Linie der Ringschluß von Kohlenstoffatom 1 aus zu erzwingen versucht wurde, haben wir nunmehr Derivate der 2.3.6-Trimethyl-glucose herangezogen, bei denen der abzuspaltende Substituent am Kohlenstoffatom 4 steht.

Durch Untersuchungen von H. Ohle und Mitarbeitern[6]), B. Helferich und A. Müller[7]), sowie D. S. Mathers und G. J. Robertson[8]) ist bekannt geworden, daß bei der Verseifung von Tosyl-zuckern leicht Anhydrid-Bildung eintreten kann. Unter den bisher bekannten Fällen liegt allerdings noch kein Beispiel für Anhydrid-Bildung am glucosidischen Kohlenstoffatom vor. Wir haben in üblicher Weise die Tosylgruppe an C_4 der 2.3.6-Trimethyl-glucose eingeführt und die entstandene 2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-glucose (III) bzw. 1-α-Acetyl-2.3.6-trimethyl-4-tosyl-glucose (V) alkalisch verseift.

Zur Gewinnung von 2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-glucose wurde 2.3.6-Trimethyl-glucose-methylglucosid (I) mit Tosylchlorid in Pyridin verestert und das Reaktionsprodukt (II) mit konz. Salzsäure zum reduzierenden Zucker-ester (III) gespalten. Diese Spaltung erfolgt nicht quantitativ, das Reaktionsprodukt enthält vielmehr immer noch geringe Anteile

---

[2]) Die von K. Freudenberg u. E. Braun, A. **460**, 288 [1928], angegebene Synthese ist nicht reproduzierbar. Es läßt sich daher auch nicht nachprüfen, ob das von diesen Autoren beschriebene Präparat tatsächlich einheitlich gewesen ist.

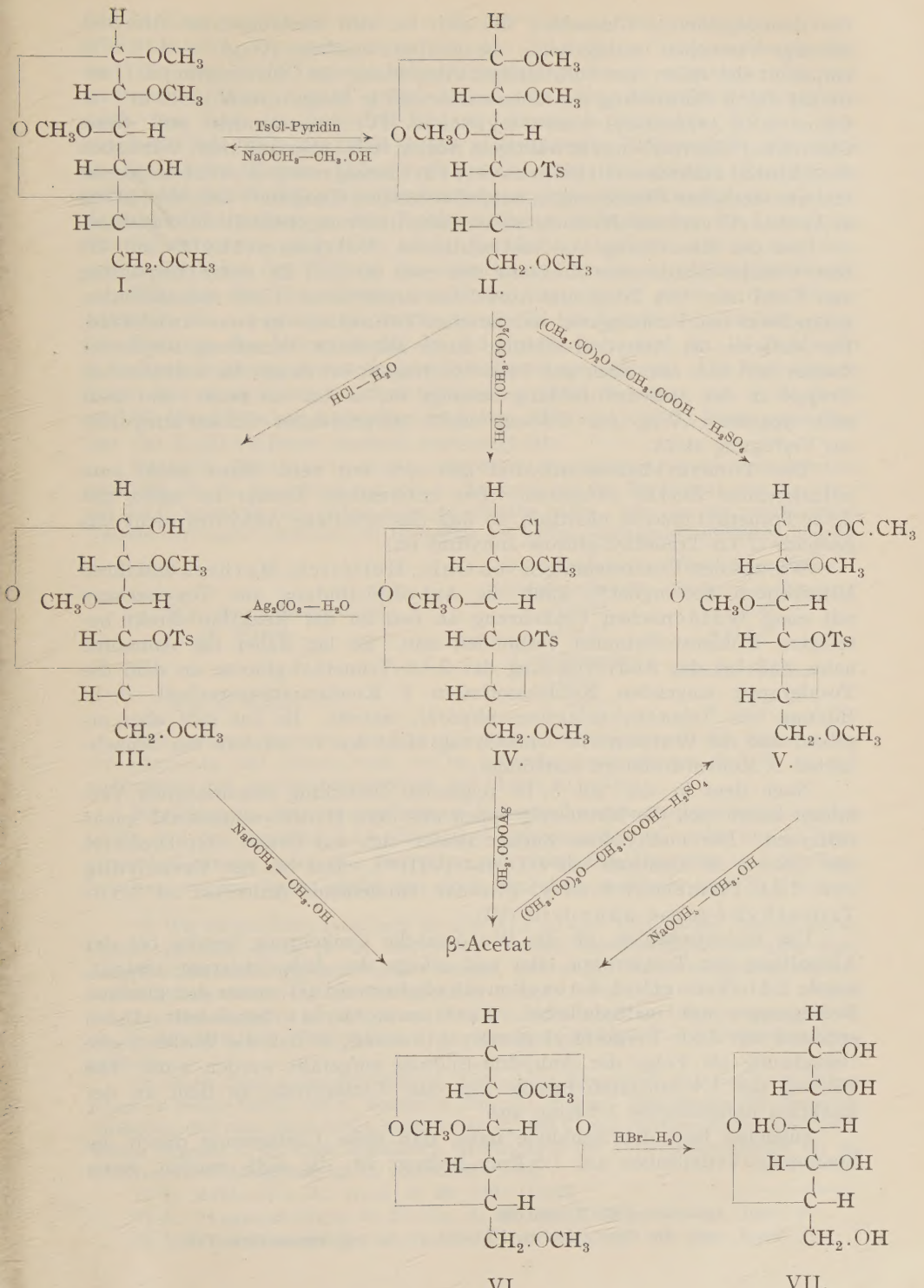
[3]) F. Micheel u. K. Hess, B. **60**, 1898 [1927].

[4]) K. Hess u. O. Littmann, B. **66**, 774 [1933].

[5]) K. Hess u. O. Littmann, A. **506**, 298 [1933].

[6]) H. Ohle u. E. Dickhäuser, B. **58**, 2593 [1925]; H. Ohle, L. v. Vargha u. H. Erlbach, B. **61**, 1211 [1928]; H. Ohle u. L. v. Vargha, B. **62**, 2435 [1929]; H. Ohle u. R. Lichtenstein, B. **63**, 2905 [1930]; H. Ohle u. H. Thiel, B. **66**, 525 [1933]; H. Ohle u. F. Just, B. **68**, 601 [1935].

[7]) B. Helferich u. A. Müller, B. **63**, 2142 [1930]; A. Müller, B. **67**, 421 [1934], **68**, 1094 [1935]. [8]) D. S. Mathers u. G. J. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1933**, 1076.


TsCl-Pyridin
NaOCH3—CH3.OH
I.
II.
HCl—H2O
HCl—(CH3.CO)2O
(CH3.CO)2O—CH3.COOH—H2SO4
III.
IV.
V.
Ag2CO3—H2O
NaOCH3—CH3.OH
CH3.COOAg
(CH3.CO)2O—CH3.COOH—H2SO4
NaOCH3—CH3.OH
β-Acetat
HBr—H2O
VI.
VII.

des unangegriffenen Glucosides, die sich bei den nachfolgenden Anhydrisierungs-Versuchen unangenehm bemerkbar machen (vergl. S. 14). Es empfiehlt sich daher, zur vollständigen Abspaltung der Glucosidgruppe, II zunächst durch Einwirkung von Chlorwasserstoff in Essigsäureanhydrid in 1-α-Chlor-2.3.6-trimethyl-4-tosyl-glucose (IV) umzuwandeln und dieses Chlorid mit Silbercarbonat in wäßrigem Aceton in III überzuführen. Wir haben das Chlorid außerdem mit Silberacetat in Eisessig zum β-Acetat umgesetzt und aus sterischen Überlegungen mit Schwefelsäure-Essigsäure-anhydrid in das α-Acetat (V) verwandelt und daran die Anhydrisierung ebenfalls durchgeführt.

Bei der Einwirkung von methylalkohol. Natriummethylat auf III bzw. V bildet sich in einer Ausbeute von etwa 60% d. Th. unter Abspaltung von Tosyl bzw. von Tosyl und Acetyl ein einheitliches, nicht reduzierendes, gegen Brom und Permanganat indifferentes Trimethyl-hexose-anhydrid. Die Methode der Anhydrid-Bildung durch alkalische Verseifung tosylierter Zucker läßt sich also auch auf Fälle übertragen, bei denen die reduzierende Gruppe an der Anhydrid-Bildung beteiligt ist, so daß ein neuer, und zwar sehr bequemer Weg zur Bildung nicht reduzierender Zucker-anhydride zur Verfügung steht.

Das Trimethyl-hexose-anhydrid läßt sich mit verd. Säure leicht zum reduzierenden Zucker aufspalten. Der entstandene Zucker ist nicht mit 2.3.6-Trimethyl-glucose identisch, so daß das erhaltene Anhydrid nicht das gesuchte 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrid ist.

Wie aus den Untersuchungen von Ohle, Helferich, Mathers und ihren Mitarbeitern hervorgeht[9]), kann die Anhydrid-Bildung aus Tosylzuckern mit einer Waldenschen Umkehrung an den an der Reaktion direkt beteiligten Kohlenstoffatomen verbunden sein. Es lag daher die Annahme nahe, daß bei der Anhydrisierung der 2.3.6-Trimethyl-glucose an dem die Tosylgruppe tragenden Kohlenstoffatom 4 Konfigurationswechsel, d. h. Bildung von Trimethyl-galaktose-anhydrid, eintritt. Es hat sich aber ergeben, daß die Waldensche Umkehrung nicht am 4., sondern am benachbarten 5. Kohlenstoffatom stattfindet.

Nach dem in der auf S. 14 folgenden Mitteilung beschriebenen Verfahren lassen sich die Methoxylgruppen aus dem Hydrolysenprodukt leicht entfernen. Der methyl-freie Zucker erwies sich auf Grund von Drehwert und Osazon als identisch mit *l*-Idose (VII)[9a]). Das bei der Verseifung von 2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-glucose entstehende Anhydrid ist 2.3.6-Trimethyl-*l*-idose-anhydrid (VI).

Um zu entscheiden, ob die Waldensche Umkehrung bereits bei der Abspaltung der Tosylgruppe oder erst infolge der Anhydrisierung eintritt, wurde 2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid (II) unter den gleichen Bedingungen mit methylalkohol. Natriummethylat behandelt. Dabei entstand nur 2.3.6-Trimethyl-methylglucosid, so daß die Waldensche Umkehrung als Folge der Anhydrid-Bildung aufgefaßt werden muß. Die Bildung der 1.4-Sauerstoff-Brücke löst eine Umlagerung an dem an der Reaktion unbeteiligten 1.5-Ring aus.

Zunächst liegt die Annahme nahe, daß diese Umlagerung durch die Spannungs-Verhältnisse am 1.5-Ring bedingt ist, die sich ergeben, wenn

[9]) vergl. Anmerkung 6), 7) und 8).

[9a]) Vergl. auch die Oxydation zu *l*-Idonsäure im experimentellen Teil.

der 1.4-Ring geschlossen wird. Am Modell[10]) ist aber ein wesentlicher Unterschied in den Ringspannungen für das 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrid und für das 2.3.6-Trimethyl-idose-anhydrid nicht zu erkennen. Da wir andererseits Wert darauf gelegt haben, bei den Ringschluß-Operationen auch von den der Anhydrid-Bildung günstigen sterischen Formen auszugehen, läßt sich zur Zeit keine einleuchtende Erklärung[11]) für diese in der Zucker-Chemie bisher wohl noch nicht beobachtete Erscheinung geben, daß sich Waldensche Umkehrung an einem Kohlenstoffatom vollzieht, das in Nachbarstellung zu dem Kohlenstoffatom steht, an dem die Abspaltung des Substituenten ausgeführt wird. Es bleibt rätselhaft, warum die Ringschluß-Reaktion der Bildung des erwarteten Glucose-anhydrides ausweicht.

Wie aus der Betrachtung am Modell hervorgeht, steht in dem Idose-anhydrid die 1.4-Sauerstoff-Brücke in α-, die 1.5-Brücke in β-Stellung (VI). Die Existenz des Isomeren mit der 1.5-Brücke in α- und der 1.4-Brücke in β-Stellung erscheint aus sterischen Gründen ausgeschlossen. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei dem Glucose-anhydrid, bei dem, wie F. Micheel und K. Hess[12]) schon früher betont haben, die ⟨α1.4⟩⟨β1.5⟩-Form gegenüber der ⟨α1.5⟩⟨β1.4⟩-Form sterisch bevorzugt ist.

Das 2.3.6-Trimethyl-*l*-idose-anhydrid ist möglicherweise mit einer Substanz identisch, die K. Freudenberg und E. Braun[13]) bei der Einwirkung von Natrium auf 2.3.6-Trimethyl-4-chlor-glucose erhalten haben. Wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht, stimmen die Drehwerte bei beiden Substanzen annähernd überein.

	2.3.6-Trimethyl-*l*-idose-anhydrid	Präparat von Freudenberg u. Braun
$[\alpha]_D$ ohne Lösungsmittel	+111.3°	+106.8°
„ in Wasser	+114.2°	+112.8°
	2.3.6-Trimethyl-*l*-idose	Trimethyl-hexose
$[\alpha]_D$ in Wasser	+ 98.5°	+ 95.2°

Zum sicheren Nachweis der Identität wäre es empfehlenswert, das Präparat von Freudenberg und Braun nach der im folgenden beschriebenen Methode zu entmethylieren und das Spaltungsprodukt auf *l*-Idose zu prüfen.

Nachdem in den vorangehenden Untersuchungen nachgewiesen worden ist[14]), daß das gesuchte 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrid weder aus 1-Chlor-trimethyl-glucose, noch aus Derivaten mit einem Substituenten in 4-Stellung erhalten werden kann, bleibt nur noch der oben erwähnte von F. Micheel

[10]) Wir verwendeten dabei auch die von H. A. Stuart empfohlenen Atom-Kalotten (Ztschr. physikal. Chem. (B) **27**, 350 [1934]). Da mit diesen Modellen nur völlig spannungslose Moleküle aufgebaut werden können, sind sie für Betrachtungen an kondensierten Ringsystemen nur in beschränktem Umfang brauchbar. Bereits der Aufbau des Camphan-Skelettes ist mit diesen Modellen nicht möglich. Dagegen gestatten sie die Spannungen bzw. Deformationen in derartigen Molekülen vergleichsweise abzuschätzen.

[11]) Es ist dabei zu berücksichtigen, daß bei der Ringschluß-Reaktion in Nachbarschaft zu beiden Seiten von C_5 chemische Eingriffe erfolgen. Man könnte sich immerhin vorstellen, daß eine gleichzeitige Reaktion an C_1 und C_4 das zwischen diesen Reaktions-Stellen liegende C_5 so stark erschüttert, daß dadurch die Aktivierungs-Energie für die Waldensche Umlagerung an C_5 aufgebracht wird.

[12]) F. Micheel u. K. Hess, B. **60**, 1903 [1927].

[13]) K. Freudenberg u. E. Braun, A. **460**, 288 [1928].

[14]) Vgl. Anmerkungen 4 u. 5.

und K. Hess[15]) angegebene Weg ausgehend von 2.3.6-Trimethyl-glucosido-1-trimethyl-ammoniumchlorid. Um die Eigenschaften des reinen Stoffes kennenzulernen, müßte man das Gemisch der beiden hierbei entstehenden Komponenten trennen.

III. Über ein Verfahren zur Entmethylierung von Methyl-Zuckern.

Dem großen Vorteil, den die Alkylierung in der Zucker-Chemie für die Behandlung von Konstitutions-Fragen hat, steht offensichtlich der Nachteil gegenüber, daß wir bisher über keine Methode verfügen, um die Beziehung der Alkylderivate zu den ihnen zugrundeliegenden Zuckern durch Entalkylierung sicherzustellen. Dieser Nachteil macht sich besonders dann bemerkbar, wenn durch Substitutions-Reaktionen an Methyl-zuckern mit Waldenscher Umkehrung zu rechnen ist. Wir haben in Bromwasserstoff-Essigsäure-anhydrid ein Mittel gefunden, das aus methylierten Zuckern glatt sämtliche Methoxylgruppen abspaltet und die entsprechenden Acetobrom-Derivate liefert. Eine Komplikation tritt bei Zuckern mit einer 1.4-Sauerstoff-Brücke ein, die durch Bromwasserstoff unter teilweiser Bromierung an C_4 geöffnet wird[15a]), wodurch ein mehr oder weniger großer Teil des Materials verloren gehen kann. In solchen Fällen empfiehlt es sich, statt Essigsäure-anhydrid-Bromwasserstoff konz. wäßrige Bromwasserstoffsäure zu verwenden, durch die ebenfalls Entalkylierung erfolgt, und bei der diese Nebenreaktion nicht eintritt.

Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren in ihrer Wirkung auf methylierte Zucker zeigt, daß durch Chlorwasserstoff, der in irgendeinem Lösungsmittel mit Ausnahme der Alkohole zur Anwendung kommen kann, nur glucosidisches Methoxyl abgespalten wird. Bromwasserstoff entfernt sämtliche Methoxylgruppen unter Erhaltung der Zucker-Komponente. Jodwasserstoff wirkt demgegenüber nicht nur entmethylierend, sondern gleichzeitig auch reduzierend und verharzend und ist aus diesem Grunde für den vorliegenden Zweck ungeeignet.

Die Einwirkung von Bromwasserstoff und Essigsäure-anhydrid auf 2.3.6-Trimethyl-glucose liefert in guter Ausbeute 1-α-Brom-tetraacetyl-glucose. Das gleiche Reagens, auf 2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid zur Einwirkung gebracht, führt in ebenfalls guter Ausbeute zu 2.3.6-Triacetyl-4-tosyl-1-brom-glucose, woraus hervorgeht, daß die Tosylgruppe gegen das Entmethylierungsmittel beständig ist.

Die Substanz ist übrigens identisch mit einem Reaktionsprodukt, das B. Helferich und A. Müller[15b]) aus 1.2.3.4-Tetracetyl-glucose durch Acetylwanderung, nachfolgende Tosylierung und Bromierung erhalten haben. Durch die Identität ist die von den beiden Autoren indirekt erschlossene Konstitution auf direktem Wege bewiesen.

Die Einwirkung von Bromwasserstoff-Essigsäure-anhydrid auf 2.3.6-Trimethyl-*l*-idose führte zwar ebenfalls zu einer weitgehenden Entalkylierung, das Reaktionsprodukt besaß aber einen beträchtlichen Gehalt an gegen Silberacetat-Eisessig widerstandsfähigem Brom. Wir möchten daraus folgern, daß in der Trimethyl-*l*-idose sehr wahrscheinlich eine 1.4-Sauerstoff-Brücke vorliegt.

---

[15]) Vgl. Anmerkung 3.

[15a]) K. Hess, B. **54**, 2867 [1921]; M. Bergmann, A. **434**, 95 [1923]; H. Ohle u. K. Spencker, B. **59**, 1836 [1926]. [15b]) B. Helferich u. A. Müller, B. **63**, 2146 [1930].

IV. Beschreibung der Versuche.

2.3.6-Trimethyl-glucose aus Methyl-cellulose.

Im folgenden werden einige Verbesserungen für die Darstellung der 2.3.6-Trimethyl-glucose gegeben. Für die Herstellung der dazu benötigten Methyl-cellulose muß eine Angabe von W. N. Haworth, E. L. Hirst und H. A. Thomas[16]) berichtigt werden. Nach diesen Autoren soll acetonlösliche Acetyl-cellulose durch einmalige Behandlung mit Dimethylsulfat und Natronlauge in Trimethyl-cellulose vom berechneten Methoxylgehalt (45.6% OCH_3) übergehen. Dieses Ergebnis läßt sich nicht bestätigen. Von 30, genau nach der Vorschrift von Haworth ausgeführten Versuchen ergab nicht einer die angegebene Methoxylzahl. Im günstigsten, selten eintretenden Fall entstehen Präparate mit 43.5% OCH_3, im allgemeinen werden nur 42% erreicht.

Zur Hochmethylierung derartiger nach Haworth gewonnener Präparate wurden 40 g Substanz mit 500 g Eis verrieben, bis ein durchsichtiger, gelatinöser Brei entstanden war. Bei langsamem Zugeben von 45-proz. Natronlauge fiel das Produkt in feiner Verteilung aus. Nachdem die Alkali-Konzentration mit festem Ätznatron wieder auf 45% gebracht war, wurde unter Rühren und Zutropfen von 100 ccm Dimethylsulfat (die Zugabe erfolgt sehr langsam im Verlauf von 15 Stdn.) bei 15—20° hochmethyliert. Der Methoxylgehalt nahm dabei um etwa 0.5—1% zu. Bei Wiederholung der Behandlung war die Zunahme des Methoxylgehaltes nur noch klein. Präparate mit einem Gehalt von über 44% OCH_3 lassen sich auf diesem Wege nicht gewinnen. Zur bequemen Herstellung der 2.3.6-Trimethyl-glucose genügen indessen Präparate mit 42—44% OCH_3.

Wir haben die Spaltung der Methyl-cellulose nach Willstätter und Zechmeister mit bei —20° gesättigter wäßriger Salzsäure ausgeführt. Dazu ist eine Einwirkungsdauer von 6 Tagen (0°) notwendig. Zur Isolierung der Trimethyl-glucose empfiehlt sich folgende Arbeitsweise: Nach dem Neutralisieren der Salzsäure mit Bariumcarbonat wurde das Bariumchlorid durch Zusatz der 5-fachen Menge Aceton zum größten Teil ausgefällt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck bis zur Abscheidung weiterer Mengen Bariumchlorid eingedampft und durch erneuten Zusatz von Aceton der Rest des Salzes gefällt. In der Aceton-Lösung ist der gesamte Methyl-zucker enthalten. Diese Arbeitsweise verdient gegenüber dem Abdampfen der nach dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat erhaltenen Lösung bis zur Trockne und Extraktion des gepulverten Rückstandes mit Chloroform den Vorzug, da die Zerkleinerung der Salzmassen nicht einfach ist, und die Methylzucker ihnen nur unvollkommen entzogen werden können.

Der nach dem Abdunsten des Acetons hinterbleibende Zucker-Sirup wird in üblicher Weise mit Methanol glucosidifiziert und das entstandene Trimethyl-methylglucosid durch Hochvakuum-Destillation von mindermethylierten Anteilen getrennt. Nach Spaltung mit 5-proz. wäßriger Salzsäure nach Hess und Weltzien[17]) wird die entstandene Trimethyl-glucose,

[16]) W. N. Haworth, E. L. Hirst u. H. A. Thomas, Journ. chem. Soc. London **1931**, 821.

[17]) K. Hess u. W. Weltzien, A. **442**, 58 [1925].

die wie oben nach dem Neutralisieren der Hydrolysen-Flüssigkeit mit Bariumcarbonat von der Hauptmenge des Bariumchlorids abgetrennt wurde, durch Extraktion des Rohzuckers im Soxleth-Apparat mit Äther gereinigt. Dieses Reinigungs-Verfahren hat sich als außerordentlich zweckmäßig erwiesen, da bei der Extraktion neben dem Salz sämtliche Verunreinigungen zurückbleiben. Während der Extraktion krystallisiert die reine Trimethyl-glucose im Siedegefäß aus. Ausbeute 60% d. Th. bezogen auf die angewandte Methylcellulose mit einem Methoxylgehalt von 42.5% OCH_3 unter der Voraussetzung, daß dieses Präparat nur aus Dimethyl- und Trimethyl-cellulose besteht.

Schmp. 114°. $[\alpha]_D^{19} = +70.5°$ (Gleichgewichts-Wert in Wasser).
Ber. OCH_3 41.89. Gef. OCH_3 41.71.

Wir weisen hier darauf hin, daß der Schmelzpunkt der Trimethyl-glucose sehr verschieden angegeben wird. Die Entdecker des Zuckers, W. S. Denham und H. Woodhouse[18]), geben 110° an. Später ist zwischen 92° und 123° fast jeder Wert gefunden worden: J. C. Irvine und E. L. Hirst[19]) 92/93° und 122—123°; K. Hess und W. Weltzien[20]) 105—106°; J. C. Irvine und E. L. Hirst[21]) 104—108°; K. Freudenberg und E. Braun[22]) 114—115°; K. Hess und O. Littmann[23]) 114—115°; P. Karrer und F. Widmer[24]) 115°; W. N. Haworth und E. L. Hirst[25]) 115—116°; W. N. Haworth und G. C. Leitch[26]) 118—119°; J. C. Irvine und R. P. Mc Glynn[27]) 121°. Das von J. C. Irvine und J. K. Rutherford[28]) aus Glucose synthetisch gewonnene Produkt schmolz bei 114°. Der Schmelzpunkt ist daher zur Identifizierung der 2.3.6-Trimethyl-glucose wenig geeignet. Das einzig zuverlässige Erkennungsmerkmal ist der Gleichgewichts-Drehwert in Wasser, der von allen Autoren übereinstimmend zu etwa +70° angegeben wird.

2.3.6-Trimethyl-methylglucosid (I).

Aus Trimethyl-glucose in absol. Methanol bei Gegenwart von 1% HCl, 15 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab 50.6% OCH_3, statt ber. 52.5%. Nach 2-maliger Wiederholung der Glucosidifizierung wurde derselbe Wert gefunden. Da das Präparat Fehlingsche Lösung auch nach längerem Kochen nicht spurenweise reduziert, ist die Anwesenheit von unveränderter Trimethyl-glucose auszuschließen und der zu niedrig gefundene Methoxylwert auf ein Versagen der Zeisel-Methode zurückzuführen[29]).

2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-glucosido-1-pyridiniumtosylat.

2.0 g Trimethyl-glucose, 3.8 g (2.2 Mol.) Tosylchlorid in 6.0 ccm Pyridin 3 Tage bei 15—20° stehenlassen. Nach dem Verdünnen mit 20 ccm

[18]) W. S. Denham u. H. Woodhouse, Journ. chem. Soc. London **105**, 2357 [1914].
[19]) J. C. Irvine u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **121**, 1213 [1922].
[20]) l. c.
[21]) J. C. Irvine u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **123**, 518 [1923].
[22]) K. Freudenberg u. E. Braun, l. c.
[23]) K. Hess u. O. Littmann, 6. u. 7. Mitteil.
[24]) P. Karrer u. F. Widmer, Helv. chim. Acta **8**, 295 [1921].
[25]) W. N. Haworth u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **119**, 193 [1921].
[26]) W. N. Haworth u. G. C. Leitch, Journ. chem. Soc. London **113**, 188 [1918].
[27]) J. C. Irvine u. R. P. Mc Glynn, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 356 [1932].
[28]) J. C. Irvine u. J. K. Rutherford, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1491 [1932].
[29]) vergl. auch K. Freudenberg, K. Friedrich u. I. Bumann, A. **494**, 58 [1932], Fußnote.

Wasser wurde Pyridin-Hydrochlorid durch Natriumbicarbonat zersetzt, die Lösung eingedampft und der Zucker aus dem Salzrückstand mit Aceton extrahiert. Nach dem Einengen der Aceton-Lösung krystallisierte die Substanz auf Zusatz von etwas Äther in kleinen Sternchen; bei weiterem Äther-Zusatz zur Mutterlauge fiel ein gelbes Öl aus, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Durch Umkrystallisieren aus Aceton-Äther zur Entfernung eines gelben Farbstoffes und nachfolgendes Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther zur Entfernung von etwas beigemischtem Natriumtosylat ergaben sich 2.0 g analysen-reine Substanz (36% d. Th.): Schmp. 140°.

4.843 mg Sbst.: 9.790 mg CO_2, 2.420 mg H_2O. — 2.984 mg Sbst.: 2.729 × 0.9835 ccm $n/_{30}$-Thiosulfat. — 11.905 mg Sbst.: 9.057 mg $BaSO_4$. — 29.471 mg Sbst.: 0.674 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{28}H_{36}O_{10}NS_2$ (609.4). Ber. C 55.18, H 5.74, OCH_3 15.27, S 10.51, N 2.30.
Gef. ,, 55.16, ,, 5.60, ,, 15.37, ,, 10.44, ,, 2.55.

$[\alpha]_D^{20} = (+0.25^0 \times 1.5) : (1.0 \times 25.815 \text{ mg}) = +14.5^0$ (Wasser),
$[\alpha]_D^{20} = (+0.45^0 \times 1.5) : (1.0 \times 24.887 \text{ mg}) = +27.1^0$ (Aceton),
$[\alpha]_D^{20} = (+0.34^0 \times 1.5) : (1.0 \times 23.887 \text{ mg}) = +21.3^0$ (Chloroform).

Die Substanz ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Benzol, leicht löslich in Wasser, Aceton und Chloroform.

Ein Zucker mit Tosyl an C_1 scheint nicht beständig zu sein. Aus Aceto-bromglucose und Silbertosylat haben B. Helferich und R. Goetz[30]) zwar den zu erwartenden 1-Tosylester erhalten; er zersetzt sich aber rasch. Nach H. Ohle und K. Spencker[31]) liefern Aceto-bromglucose und Silbertosylat in Gegenwart von Pyridin ein dem vorangehend beschriebenen analoges Pyridiniumsalz.

2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid (II).

10 g Trimethyl-methylglucosid und 9.7 g (1.2 Mol.) Tosylchlorid in 20 ccm Pyridin 2 Tage bei 15—20° einwirken lassen. Vor der Aufarbeitung wurde das überschüssige Tosylchlorid (1.7 g) durch Zusatz von 0.2 ccm (1.25 Mol.) Wasser zerstört. Unter Erwärmung erfolgte augenblicklicher Umsatz zu salzsaurem und tosylsaurem Pyridin[32]). Die Reaktions-Lösung wurde mit 100 ccm Benzol aufgenommen und mit 5-proz. Schwefelsäure, dann mit Natrium-bicarbonat-Lösung und schließlich mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Benzol-Lösung über Natriumsulfat hinterblieben beim Eindampfen 15.2 g (92% d. Th.) der Substanz in Form eines nahezu farblosen Sirups. Trotzdem die Substanz nicht krystallisierte, liegt sie in diesem Sirup analysen-rein vor.

3.508 mg Sbst.: 6.112 × 1.0362 ccm $n/_{30}$-Thiosulfat. — 31.762 mg Sbst.: 18.404 mg $BaSO_4$.

$C_{17}H_{26}O_8S$ (390.3). Ber. OCH_3 31.80, S 8.20.
Gef. ,, 31.09, ,, 7.96.

$[\alpha]_D^{17} = (+2.30^0 \times 10) : (1.0 \times 0.1146) = +20.1^0$ (Chloroform).

[30]) B. Helferich u. R. Goetz, B. **62**, 2790 [1929].
[31]) H. Ohle u. K. Spencker, B. **59**, 1836 [1926].
[32]) Wenn das Reaktionsprodukt wie im vorliegenden Fall sirupös ist und weder durch Umkrystallisieren, noch durch Destillieren gereinigt werden kann, so empfiehlt sich die Zerstörung des überschüssigen Tosylchlorids in der angegebenen Weise. Das übliche Verfahren, Schütteln der Benzol- oder Chloroform-Lösung mit 5-proz. Kaliumcarbonat-Lösung usw., das gern zur Entfernung unverbrauchten Tosylchlorids benutzt wird, hat wenig Erfolg, da Tosylchlorid gegen wäßrige Alkalien sehr beständig ist.

Das Präparat ist, mit Ausnahme von Wasser und Petroläther, in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Bei Versuchen, es im Hochvakuum zu destillieren, erfolgt bei etwa 170° Schwarzfärbung und Zersetzung.

2.3.6-Trimethyl-glucose aus 2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid.

2.5 g Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid in 15 ccm absol. Methanol wurden mit 12 ccm einer Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm absol. Methanol (4 Mol.) 100 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung wurde mit 5-proz. methylalkohol. Salzsäure neutralisiert und von Natriumchlorid und Natriumtosylat abfiltriert. Dem nach dem Eindampfen erhaltenen Rückstand wurde das Trimethyl-methylglucosid mit Äther entzogen. Der Äther-Rückstand ergab nach der Destillation im Hochvakuum 1.3 g (86% d. Th.) des Trimethyl-methylglucosides (Sdp. 80°, 0.007 mm), das nach der Hydrolyse mit verd. Salzsäure durch die entstandene 2.3.6-Trimethyl-glucose identifiziert wurde. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Äther: Schmp. 114°, $[\alpha]_D^{19} = +69.7^0$ (Enddrehwert in Wasser).

2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-1-chlor-glucose (IV).

Eine Lösung von 3.8 g Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid in 20 ccm Essigsäure-anhydrid wurde bei —18° mit Chlorwasserstoff gesättigt und im zugeschmolzenen Rohr 3 Tage bei 10° aufbewahrt. Die farblose Lösung wurde in Eiswasser gegossen, wobei sich das Reaktionsprodukt in weißen Flocken abschied. Nach Zersetzung des Essigsäure-anhydrides wurde in Benzol aufgenommen, mit Natrium-bicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft: farbloser Sirup, 3.3 g (86% d. Th.). Löslichkeits-Verhältnisse wie beim Ausgangsmaterial.

5.343 mg Sbst.: 7.410 × 0.9835 ccm $n/_{30}$-Thiosulfat. — 15.660 mg Sbst.: 5.799 mg AgCl. — 29.005 mg Sbst.: 16.194 mg $BaSO_4$.

$C_{16}H_{23}O_7SCl$ (394.7). Ber. OCH_3 23.59, S 8.12, Cl 8.99.
Gef. ,, 23.50, ,, 7.67, ,, 9.16.

$[\alpha]_D^{21} = (+1.57^0 \times 10) : (1.0 \times 0.1835) = +85.6^0$ (Chloroform).

2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-glucose (III).

2.8 g Trimethyl-4-tosyl-1-chlor-glucose in 20 ccm Aceton mit 8 g frisch gefälltem Silbercarbonat bei Gegenwart von 1 ccm Wasser bei 15—20° schütteln. Nach 3 Tagen war die Substanz chlor-frei. Fast farbloser Sirup. 2.2 g (82% d. Th.). Löslichkeits-Verhältnisse wie beim Ausgangsmaterial.

4.307 mg Sbst.: 5.874 × 1.0362 ccm $n/_{30}$-Thiosulfat. — 15.094 mg Sbst.: 9.269 mg $BaSO_4$.

$C_{16}H_{24}O_8S$ (376.3). Ber. OCH_3 24.73, S 8.52.
Gef. ,, 24.39, ,, 8.43.

$[\alpha]_D^{20} = (+1.29^0 \times 10) : (1.0 \times 0.2516) = +51.3^0$ (Chloroform).

Zu derselben Substanz gelangt man auch direkt durch Verseifung von 2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid mit rauchender wäßriger Salzsäure (bei —18° mit HCl gesättigt). Doch ist dieser Weg wegen unvollständigen Umsatzes und schlechterer Ausbeute nicht zu empfehlen. 4.1 g

Trimethyl-tosyl-methylglucosid in 20 ccm Salzsäure 12 Tage bei 10° reagieren lassen. Dunkelrotfärbung und Trübung der Lösung. Ausbeute 2.7 g (68% d. Th.); Methoxylgehalt noch 27.3% statt 24.7% d. Th.

2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-1-acetyl-glucose (V).

1.9 g Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid wurden 2 Tage in 20 ccm einer Mischung von 60 ccm Essigsäure-anhydrid, 40 ccm Eisessig und 2.5 ccm konz. Schwefelsäure[33]) bei 15—20° stehen gelassen. Die Lösung färbte sich dunkelgrün. Ausbeute 1.7 g (84% d. Th.). Gelber Sirup. Löslichkeits-Verhältnisse wie beim Ausgangsmaterial.

4.779 mg Sbst.: 5.872×1.0362 ccm $n/_{30}$-Thiosulfat. — 20.850 mg Sbst.: 1.040 ccm $n/_{20}$-NaOH. — 15.893 mg Sbst.: 8.358 mg $BaSO_4$.

$C_{18}H_{26}O_9S$ (418.3). Ber. OCH_3 22.24, CH_3.COOH 14.35, S 7.66.
Gef. ,, 21.94, ,, 14.96, ,, 7.22.

$[\alpha]_D^{19} = (+1.04° \times 10) : (1.0 \times 0.1981) = +52.5°$ (Chloroform).

2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-1-β-acetyl-glucose.

2.4 g 2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-1-α-chlor-glucose wurden in 24 ccm Eisessig mit 4.0 g (4 Mol.) Silberacetat bei 100° umgesetzt. Unter häufigem Umschütteln war die Reaktion nach 2 Stdn. beendet. Hellgelber Sirup, 2.0 g (78% d. Th.).

$[\alpha]_D^{18} = (+0.06° \times 10) : (1.0 \times 0.1247) = +4.8°$ (Chloroform).

2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-1-α-acetyl-glucose.

Das im vorangehenden erhaltene β-Acetat wurde mit einer Mischung von 7 ccm Essigsäure-anhydrid, 3 ccm Eisessig und 0.25 ccm konz. Schwefelsäure[34]) in die α-Form umgelagert. Nach 24-stdg. Reaktionsdauer:

$[\alpha]_D^{18} = (+0.62° \times 10) : (1.0 \times 0.1254) = +49.4°$ (Chloroform);

nach 48-stdg. Reaktionsdauer:

$[\alpha]_D^{19} = (+0.60° \times 10) : (1.0 \times 0.1232) = +48.7°$ (Chloroform).

Die Umlagerung war also schon nach 24 Stdn. beendet.

2.3.6-Trimethyl-*l*-idose-anhydrid (VI).

7.9 g Trimethyl-4-tosyl-glucose (III) wurden in 25 ccm absol. Methanol mit 17.5 ccm einer Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm absol. Methanol (2 Mol.) bei 15—20° vermischt, wobei Erwärmung und nach etwa 2 Min. reichliche Abscheidung von Natriumtosylat eintrat. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1 Stde. am Rückflußkühler unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit erhitzt. Die Reaktion ist dann beendet, was besonders gegenüber der oben beschriebenen Abspaltung der Tosylgruppe aus dem 2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid auffällt, wobei zur Vervollständigung der Verseifung 100 Stdn. erhitzt werden mußte. Die ungemein leichte Abspaltung von Tosyl in dem vorliegenden Fall ist also durch die gleichzeitig dabei erfolgende Anhydrid-Bildung bedingt.

[33]) „Isomerizing reagent" nach R. M. Hann u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2465 [1934].

[34]) E. Montgomery u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2463 [1934].

Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde unverbrauchtes Natriummethylat durch Zugabe von 0.5 ccm Wasser zerstört und durch Einleiten von Kohlendioxyd als Carbonat gefällt. Das gelbrote Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, aus dem Rückstand mit absol. Äther das Anhydrid abgetrennt und mit metallischem Natrium auf 100—105° erhitzt, bis keine Wasserstoff-Entwicklung mehr erfolgte (etwa 1 Stde.). Das Gas wurde dabei unter schwachem Unterdruck entfernt. Durch diese Behandlung werden etwa vorhandene hydroxyl-haltige Substanzen an Natrium gebunden, so daß bei der anschließenden Hochvakuum-Destillation nur das gegen Natriummetall völlig beständige Anhydrid übergeht. Die Substanz war nach nochmaliger Wiederholung des Verfahrens völlig rein. 2.5 g (58% d. Th.); Sdp. 76°, bei 0.015 mm (Badtemperatur 95°). Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, auch Petroläther, beständig gegen Kaliumpermanganat-Lösung, Brom-Lösungen (Wasser und organische Lösungsmittel), sowie gegen heiße Fehlingsche Lösung. Nach kurzem Aufkochen des Anhydrides mit 1-proz. wäßriger Salzsäure wird Fehlingsche Lösung stark reduziert.

2.820 mg Sbst.: 7.601 × 0.9778 ccm $n/_{30}$-Thiosulfat. — 0.1332 g Sbst.: 0.2582 g CO_2, 0.0917 g H_2O.

$C_9H_{16}O_5$ (204.1). Ber. OCH_3 45.63, C 52.88, H 7.89.
Gef. ,, 45.42, ,, 52.87, ,, 7.70.

Hydroxylgruppen-Bestimmung[35]): 0.8508 g Sbst., 10 ccm einer Mischung von 880 ccm Pyridin und 120 ccm Essigsäure-anhydrid 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Verbrauch ohne Substanz 48.06 ccm 0.5229-*n*. Natronlauge, Verbrauch mit Substanz 48.01 ccm. Eine OH-Gruppe würde eine Differenz von 7.975 ccm erfordern.

$n_D^{13} = 1.4620$.
$[\alpha]_D^{19} = +111.3°$ (1-dm-Rohr, ohne Lösungsmittel),
$[\alpha]_D^{18} = (+1.72° \times 10) : (1.0 \times 0.1507) = +114.2°$ (Wasser),
$[\alpha]_D^{18} = (+1.50° \times 10) : (1.0 \times 0.1448) = +103.6°$ (Methanol),
$[\alpha]_D^{20} = (+1.69° \times 2.0) : (37.238 \times 1.0) = 90.8°$ (Chloroform).
$[\alpha]_D = +105.2°$ bis $-108.2°$ (0.1247 g in 10 ccm 1-proz. Methanol-Salzsäure); konstant nach 19 Tagen.

Dasselbe Anhydrid bildet sich mit gleicher Ausbeute auch aus Trimethyl-4-tosyl-1-acetyl-glucose beim Verseifen mit 4 Mol. Natriummethylat. Sonstige Reaktions-Bedingungen und Aufarbeitung wie oben.

2.3.6-Trimethyl-*l*-idose.

0.7 gAnhydrid wurden in 35 ccm 1-proz. wäßriger Salzsäure 30 Min. auf dem Wasserbade hydrolysiert. 0.5 g eines gelblichen Sirups, der bei der Destillation im Hochvakuum als zäher, farbloser Sirup überging (0.0018 mm Druck, Badtemperatur 130—150°). Mit Ausnahme von Petroläther in allen Lösungsmitteln löslich. Reduziert stark Fehlingsche Lösung.

3.323 mg Sbst.: 8.169 × 0.9778 ccm $n/_{30}$-Thiosulfat.
$C_9H_{18}O_6$ (222.2). Ber. OCH_3 41.89. Gef. OCH_3 41.73.

$[\alpha]_D^{19} = (+0.99° \times 10) : (1.0 \times 0.1005) = +98.5°$ (Wasser).

$[\alpha]_D = +40.2°$ bis $-50.7°$ (0.0671 g in 10 ccm 5-proz. Methanol-Salzsäure); konstant nach 11 Tagen.

[35]) A. Verley u. Fr. Bölsing, B. **34**, 3354 (1901).

l-Idose (VII).

Eine Lösung von 1.0 g Trimethyl-*l*-idose-anhydrid in 5 ccm Wasser wurde mit Bromwasserstoff bei —18° gesättigt und 4 Tage bei 0° im zugeschmolzenen Rohr stehengelassen. Ausbeute 0.8 g (90% d. Th.). Farblose, glasige, spröde Masse; enthält kein Brom und nur noch wenig Methoxyl (1.4%). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aceton.

Nach 2-tägiger Reaktionsdauer besaß das Entmethylierungsprodukt noch einen Methoxylgehalt von 9.0%.

$[\alpha]_D^{22} = (+0.86^0 \times 10) : (1.0 \times 0.1360) = +63.2^0$ (Wasser).

Zur Identifizierung wurden 0.6 g der Substanz mit 1.5 g salzsaurem Phenyl-hydrazin, 3.0 g Natriumacetat, 1.0 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Das *l*-Idosazon schied sich in hellgelben, zu Flocken zusammengeballten Nadeln ab und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol bei 168°. 0.8 g (76% d. Th.).

5.787 mg Sbst.: 0.787 ccm N (19°, 753 mm).
Ber. N 15.64. Gef. N 15.43.

Oxydation zu *l*-Idonsäure: 0.7 g *l*-Idose werden in 20 ccm Wasser mit 1.4 g Brom 2 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach dem Eindampfen bei niedriger Temperatur hinterblieb ein dunkelbrauner saurer Sirup (0.7 g), der in 20 ccm Wasser gelöst und $^1/_2$ Stde. mit 1.4 g Brucin auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde vom überschüssigen Brucin abfiltriert, die Lösung eingedampft und der feste Rückstand aus Methanol nach Entfärbung der Lösung mit Kohle 4-mal umkrystallisiert. Derbe, weiße Krystalldrusen (1.0 g), die aus einem Bromhydrat des idonsauren Brucins bestehen. Im Schmelzpunktsröhrchen bleibt die Substanz bis 240° noch unverändert.

11.086 mg Sbst.: 3.165 mg AgBr.
$C_{29}H_{39}O_{11}N_2Br$ (671.2). Ber. Br 11.93. Gef. Br 12.14.

Glucose aus Trimethyl-glucose: Eine Lösung von 1 g Trimethyl-glucose in 5 ccm Wasser wurde bei —18° mit Bromwasserstoff gesättigt und im geschlossenen Rohr 4 Tage bei 0° stehengelassen. Die anfangs schwach rötliche Färbung wurde allmählich stärker und erreichte über carminrot zuletzt Ton und Stärke von verdünnter Kaliumpermanganat-Lösung. Bromwasserstoff und Wasser wurden vorsichtig im Vakuum bei niedriger Temperatur abgesaugt, der zurückbleibende, braune Sirup in 30 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Kohle völlig entfärbt und schließlich $1^1/_2$ Stdn. mit 8 g frisch gefälltem Silbercarbonat zur Entfernung des restlichen Bromwasserstoffes und etwa an C_1 im Zucker haftenden Broms geschüttelt. Nach Entfernung von Silber durch Schwefelwasserstoff hinterließ das Filtrat beim Eindampfen eine farblose, glasige Masse, die in Wasser leicht löslich, aber fast unlöslich in Alkohol und Aceton war, kein Brom und nur noch sehr wenig Methoxyl (unter 2%) enthielt. Ausbeute 0.7 g (86% d. Th.).

Zur Identifizierung wurden 0.2 g des Sirups mit 1 g salzsaurem Phenyl-hydrazin, 1.5 g Natriumacetat, 0.5 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser $1^1/_2$ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Glucosazon schied sich sofort in gelben

Nadeln aus (0.25 g; 63% d. Th.) und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol sofort den richtigen Schmp. (202° unt. Zers.).

Ber. N 15.64. Gef. N 15.74.

Aceto-bromglucose aus Trimethyl-glucose: Eine Lösung von 2.0 g Trimethyl-glucose in 12 ccm Essigsäure-anhydrid wurde bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt und im zugeschmolzenen Rohr 40 Stdn. bei 10° stehengelassen. Durch Eingießen in Eiswasser wurde das Essigsäure-anhydrid zersetzt. Isolierung der Aceto-bromglucose wie üblich. Ausbeute 2.3 g (62% d. Th.). Schmp. 87°.

Ber. Br 19.46. Gef. Br 19.10.

$[\alpha]_D^{18} = (+2.14 \times 10) : (1.0 \times 0.1076) = +199.3°$ (Chloroform).

2.3.6-Triacetyl-4-tosyl-1-brom-glucose aus 2.3.6-Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid: 1.8 g Trimethyl-4-tosyl-methylglucosid in 10 ccm Essigsäure-anhydrid wurden bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt. Weitere Behandlung wie bei der Bildung der Aceto-bromglucose. Ausbeute 1.8 g (74% d. Th.). Farblose Blättchen, Schmp. 168° unt. Zers.

20.255 mg Sbst.: 2.3420 ccm $n/_{20}$-NaOH. — 14.760 mg Sbst.: 6.300 mg $BaSO_4$. — 15.077 mg Sbst.: 5.439 mg AgBr.

$C_{19}H_{23}O_{10}SBr$ (523.2). Ber. $CH_3.COOH$ 34.40, S 6.12, Br 15.27.
Gef. ,, 34.69, ,, 5.86, ,, 15.36.

$[\alpha]_D^{20} = (+1.10° \times 1.5) : (1.0 \times 12.026) = +137.4°$ (Chloroform),
$[\alpha]_D^{20} = (+2.42° \times 1.5) : (1.0 \times 24.655) = +147.3°$ (Benzol),
$[\alpha]_D^{20} = (+1.33° \times 1.5) : (1.0 \times 14.705) = +135.6°$ (Aceton).

Einwirkung von Bromwasserstoff-Essigsäure-anhydrid auf 2.3.6-Trimethyl-*l*-idose: 1.9 g Methyl-idose wurden in 12 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und bei 0° bis zur Sättigung mit Bromwasserstoff versetzt. Dabei färbte sich die Lösung gelb, rot, violett, blau und schließlich undurchsichtig braun. Die Aufarbeitung nach 40-stdg. Stehen bei 10° ergab 1.9 g eines rotgelben Sirups.

$[\alpha]_D^{19} = -1.1°$ (Chloroform).

Gef. Br 22.8 (ber. für Acetobrom-*l*-idose Br 19.5). Gef. OCH_3 3.3.

Mit Silberacetat in Eisessig ließ sich nur ein Teil des Broms durch Acetyl ersetzen. Der Brom-Gehalt des Umsetzungsproduktes war 6.3%. Das Präparat wurde in üblicher Weise nach Zemplén verseift und die wäßrige Lösung des Verseifungsproduktes mit Phenyl-hydrazin und Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich das Idosazon zunächst unrein als rotes Öl abschied. Durch Umfällen aus 50-proz. Alkohol wurde erst nach wiederholtem Umkrystallisieren das Idosazon rein erhalten. Feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 167°. Ausbeute nur 8 mg.

Lebenslauf.

Am 9. August 1910 wurde ich in Berlin als Sohn des Schneiders Hermann Neumann geboren. In Halensee besuchte ich drei Jahre die Volksschule, dann in Wilmersdorf die Goetheschule, Reform-Realgymnasium, wo ich Ostern 1929 mein Reifezeugnis erhielt. Anschließend studierte ich an der Universität Berlin Chemie, Physik, Mathematik und Philosophie. Meine Lehrer waren die Herren Professoren Bieberbach, Bodenstein, Dessoir, Feigl, K. Hess, Hettner, Köhler, Liebert, Leuchs, Nernst, P. Pringsheim, Rieffert, Riesenfeld, Schlenk, E. Schmidt, Schur, Traube und Wehnelt. Meine Doktorarbeit machte ich von November 1933 bis Juni 1935 bei Herrn Prof. Dr. K. Hess im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem. Für die Überlassung des Themas sowie stetes förderndes Interesse an meiner Arbeit bin ich Herrn Prof. Hess zu besonderem Dank verpflichtet.

Fritz Neumann.

Märkische Druckanstalt G. m. b. H., Berlin N 65.